

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-222584

(43)Date of publication of application : 14.12.1984

(51)Int.Cl.

C23F 1/00

(21)Application number : 58-096414

(71)Applicant : YAMATOYA SHOKAI:KK

(22)Date of filing : 31.05.1983

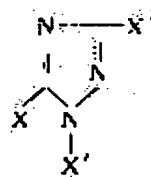
(72)Inventor : ONO KAORU
OKAMOTO KUNIO
TSUKADA NORIAKI
KURISU TOSHIKO
NUMAKURA TAKASHI

(54) ETCHING SOLUTION FOR COPPER AND COPPER ALLOY

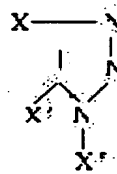
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an etching soln. capable of increasing etching speed and reducing the extent of undercut by adding azoles represented by specified formulae as additives to an alkaline aqueous soln. contg. Cu (II) ions at a specified concn.

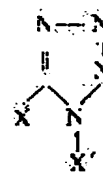
CONSTITUTION: One or more kinds of azoles represented by structural formulae I WIV are added as additives to an alkaline aqueous soln. contg. 50W250g/l Cu (II) ions when expressed in terms of metallic copper to obtain an etching soln. In the formulae, each of X, X' and X'' is H, amino, carboxyl, 1W3C aminoalkyl or 1W3C alkyl. The azoles represented by the formulae I WIV include 1,2,4- triazole, 1,2,3-triazole, tetrazole and 1-methyltetrazole, respectively.



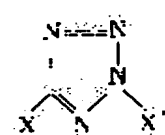
I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—222584

⑪ Int. Cl.³
C 23 F 1/00

識別記号

庁内整理番号
7011—4K

⑬ 公開 昭和59年(1984)12月14日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 銅および銅合金のエッチング液

① 特 願 昭58—96414

② 出 願 昭58(1983)5月31日

⑦ 発 明 者 小野 薫
山梨県北都留郡上野原町鶴島96
7—4

⑧ 発 明 者 岡本邦夫
日野市三沢718

② 発 明 者 塚田典明
八王子市下恩方町492—47

② 発 明 者 栗栖敏子
東京都世田谷区三宿1—6—16

② 発 明 者 沼倉孝
多摩市和田1716

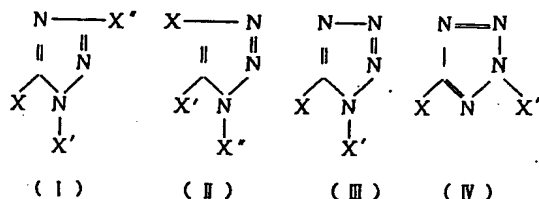
⑪ 出 願 人 株式会社ヤマトヤ商会
東京都港区虎ノ門5—9—7

明 細 書

1. 発明の名称 銅および銅合金のエッチング液

2. 特許請求の範囲

金属銅として銅Ⅱイオン 50 g/l ~ 250 g/l を含有するアルカリ性水溶液に、添加剤として、一般式



で表わされる構造を有するアゾール類から1つまたは2つ以上の物質を選択し添加せしめることによってなる銅または銅合金のエッチング液。

上記一般式の中のX, X'およびX''は、水素、アミノ基、カルボキシル基、炭素数1個ないし3個のアミノアルキル基、炭素数1個ないし3個のアルキル基の中の何れかを表わし、X X', X X'およびX X' X'のX, X'およびX''が同一物質であること

を妨げない。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、銅および銅合金のためのエッチング液の提案に関し、より具体的には、新規な組成になる、銅(Ⅱ)イオンを含有するアルカリ性エッチング液の提案に関する。

プリント配線板の製造にあたっては、電気絶縁性を有する基板の表面に接着されている銅箔のうち、回路部を残し、それ以外の不要部分を除去するために、回路部について、その(銅箔の)表面をエッチング・レジスト物質をもって被覆し、しかる後、銅エッチング液で銅箔をエッチング処理するのを通例としている。

この銅エッチング液には、過酸化水素水と硫酸の混酸溶液、塩化第二鉄液または塩化第二銅溶液などの酸性銅エッチング液と、アルカリ性亜塩素酸アンモニウム溶液または銅テトラアミクロライド溶液などのアルカリ性銅エッチング液とがあることはよく知られたところである。

ところで、エッチング法には、パッチ式エッチ

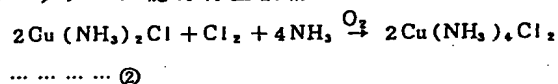
ング方式と、連続式エッチング方式とがあるが、1回の作業が終了する度毎に、時間と人手を要して液の更新をしなければならないバッチ式エッチング方式から、作業上のロス・タイムが少なく、人手を要しない連続式エッチング方式への転換が目覚ましい勢いで進んでおり、必然的に連続式エッチング方式に使用できるエッチング液に対する需要とその性能への要求とが著しい高まりを見せている。

而して、この連続式エッチング方式には、アルカリ性銅エッチング液に属する銅テトラアミンクロライド溶液が使用可能であるが、これによる銅エッチング機構と、使用中の銅エッチング液の能力再生機構は、次の化学式に示す通りである。

銅エッチング機構



銅エッチング能力再生機構



すなわち、銅テトラアミンクロライド溶液中の

2価の銅イオンは、銅を酸化、溶解させ、自身は還元されて1価の銅イオンとなる(式①)。

銅を溶解して1価となった銅イオンは、同液中に存在する塩素、アンモニアおよび酸素によって酸化されて2価の銅イオンとなり、その溶液は、再び銅エッチング能力を回復する(式②)。

再生された2価の銅イオンは、再び銅を酸化、溶解させる。

このように、銅テトラアミンクロライドを主剤とする銅エッチング液では、銅イオンが2価から1価へ、そしてまた、1価から2価へと変換を繰返すことにより、連続的な銅のエッチングを可能にするもので、したがって、この反応系では、銅エッチング能力再生機構にとって必要な成分を含む再生用補充液の添加量、および、銅のエッチングによって増加する銅成分の分量や液量を勘案して、使用中の銅エッチング液から所要量を系外に排出すれば、銅エッチング液の液量および銅エッチング能力を一定に維持することができる。

銅テトラアミンクロライドを主剤とする銅エッ

チング液は、上記の如く、プリント配線板製造に係るエッチング工程の省力化ならびに生産性を高めるための最も有効な手段である連続式エッチング方式に採用できるもので、プリント配線板に対する需要の増大、すなわち、各作業場におけるプリント配線板のエッチング処理枚数の増大化とを併せ考えると、このエッチング液の、実用的見地からみた必要性和使用価値は益々高まるものであり、したがって、なおのこと、同液に対する性能上の要望も高いものとなるのであるが、現在使われている同液を考察すると、単位時間当りの銅溶解量が少ない、すなわち、エッチング速度が遅いという欠点を排除できず、生産性の向上ならびに生産コストの低減化を阻害してしまっている。

そして、エッチング速度が遅いということは、回路部分の銅のアンダー・カットの量を大きくしてしまう(第1図参照)という欠点を、言わば必然的にもたらし、プリント配線板の品質精度を落してしまったり、高密度配線のプリント配線板の製造ができなくなるという結果まで招来するに至

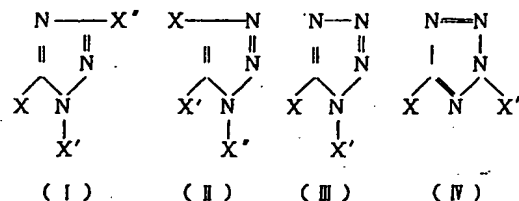
っているのである。

本発明者らは、これらの欠点を取り除くべく、鋭意検討、実験を重ねた結果、同エッチング液について新規な組成を見出したもので、本発明になる銅エッチング液を使用することにより、従来の同種エッチング液に比べ、エッチング速度を70～80%もアップさせ、かつ、上述のアンダー・カットの量(第1図参照)を55～57%も減らし、さらに、エッチング後の肩の角度(第2図参照)を任意に変え得ることを確認するに至ったものである。

而して、本発明は、金属銅として銅(II)イオン50 g/l～250 g/lを含有するアルカリ性水溶液に、添加剤として、次の一般式(式中のX、X'およびX''は、水素、アミノ基、カルボキシル基、炭素数1個ないし3個のアミノアルキル基、炭素数1個ないし3個のアルキル基の中の何れかを表わし、X X', X X'およびX X' X'のX、X'およびX''が同一物質であることを妨げない)で表わされる構造を有するアゾール類から1つまたは2つ以上の物質

を選択し添加せしめることによってなる銅または銅合金のエッチング液、の提案に係るものである。

〔一般式〕



一般式(I)で示されるアゾール類の中には、例えば、1,2,4-トリアゾール、3-メチル-1,2,4-トリアゾール、3,5-ジメチル-1,2,4-トリアゾール、1-アミノ-1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、3-イソプロピル-1,2,4-トリアゾール等がある。

一般式(II)で示されるアゾール類の中には、例えば、1,2,3-トリアゾール、1-メチル-1,2,3-トリアゾール、1-アミノ-1,2,3-トリアゾール、1-アミノ-5-メチル-1,2,3-トリアゾール、4,5-ジメチル-1,2,3-トリアゾール、1-アミノ-5(n)プロピル-1,2,3-トリアゾール等がある。

に、添加剤として、上記一般式の構造をもつアゾール類の中から、表Iの通り、単独または混合して加え、これを銅エッチング液として使用した。

この銅エッチング液を必要量スプレー式エッチャーに入れ、液温を50±1℃に保ち、スプレー圧1.0 kg/cm²でエッチングを行ない、常法にしたがい、エッチング速度とアンダー・カットの量を測定した。すなわち、アンダー・カットの量の測定では、エッチング終了後、基板(銅張積層板)の切断、樹脂への埋め込み、顕微鏡によるアンダー・カット量の精査とい手順にしたがった。

それらの結果を表-Iに示す。

表 I				
	添加剤名	添加量	エッチング速度	アンダー・カット量(片側)
比較例1	—	—	30.2 μ/分	55 μ
実施例1	3-アミノ-1,2,4-トリアゾール	900 ppm	52.5 "	25 μ
" 2	1-メチル-1,2,4-トリアゾール	900 "	48.7 "	35 μ
" 3	5-アミノ-1,2,4-トリアゾール	900 "	40.1 "	38 μ
" 4	3-アミノ-1,2,4-トリアゾール	450 "	50.0 "	27 μ
" 5	1-メチル-1,2,4-トリアゾール	450 "	46.8 "	30 μ
" 6	5-アミノ-1,2,4-トリアゾール	450 "	40.0 "	35 μ
" 7	3-アミノ-1,2,4-トリアゾール	300 "	45.3 "	35 μ
" 8	1-メチル-1,2,4-トリアゾール	300 "	45.3 "	35 μ
" 9	5-アミノ-1,2,4-トリアゾール	300 "	45.3 "	35 μ

ル等がある。

一般式(III)で示されるアゾール類の中には、例えば、テトラゾール、1-メチルテトラゾール、2-メチルテトラゾール、5-アミノテトラゾール、5-アミノ-1-メチルテトラゾール等がある。

以下、本発明の実施例について説明する。

〔実施例No 1～No 7〕

厚さ70ミクロンの銅箔を密着してある10cm×13cmの銅張積層板に、フォトリソレジストを塗布し、同板上にポジ画像のフィルムを密着させ、常法にしたがって水銀灯により露光し、現像処理を行い、続いて、銅箔面が露出した回路部、ラウンド部に約10ミクロンの厚さのハンダ・メッキ層を設け、同部分の銅箔を保護する。

次いで、回路部およびラウンド部以外の部分に焼付けられているレジスト被膜を塩化メチレン溶媒で除去し、回路パターンを形成させた。

銅(II)イオン150 g/l、塩素イオン170 g/l、アンモニウムイオン160 g/l濃度の水溶液を作成し、これ

〔実施例No 8～No 14〕

前実施例と同様な方法によって回路パターンを形成し、銅(II)イオン130 g/l、塩素イオン170 g/l、アンモニウムイオン160 g/l濃度の水溶液を作成し、前実施例にならって、添加剤として表-IIに示すアゾール類を加えて銅エッチング液とし、前実施例と同じ方法でエッチングを行ない、同様にエッチング速度およびアンダー・カット量を測定した。

それらの結果を表-IIに示す。

表 II			
	添加剤名	添加量	エッチング速度
比較例2	—	—	27.6 μ/分
実施例8	3-アミノ-1,2,4-トリアゾール	900 ppm	50.5 μ/分
" 9	1-メチル-1,2,4-トリアゾール	900 "	46.1 "
" 10	5-アミノ-1,2,4-トリアゾール	900 "	38.3 "
" 11	3-アミノ-1,2,4-トリアゾール	450 "	47.3 "
" 12	1-メチル-1,2,4-トリアゾール	450 "	43.7 "
" 13	5-アミノ-1,2,4-トリアゾール	450 "	38.9 "
" 14	3-アミノ-1,2,4-トリアゾール	300 "	42.7 "
" 15	1-メチル-1,2,4-トリアゾール	300 "	42.7 "
" 16	5-アミノ-1,2,4-トリアゾール	300 "	42.7 "

(実施例№15～№22)

実施の方法は上に述べた実施例№1～№7と同じである。この実験では、添加剤として、3-アミノ-1,2,4-トリアゾールのみ単独で用いた。これは、その添加量を変えることによって、本発明になる銅エッチング液における添加剤の量が、エッチング速度およびアンダー・カットの量に及ぼす基本的特性を知るために行なったものである。

その結果を表-Ⅲに示す。

表 - Ⅲ				
	添 加 剤 名	添 加 量	エッチング 速 度	アンダー・カット 量(片 側)
比較例1	—	—	30.2分/分	55 μ
実施例15	3-アミノ-1,2,4-トリアゾール	100 ppm	32.1 "	45 μ
" 16	"	300 "	38.1 "	35 μ
" 17	"	600 "	50.5 "	25 μ
" 18	"	900 "	52.5 "	25 μ
" 19	"	1,200 "	52.5 "	25 μ
" 20	"	5,000 "	52.5 "	25 μ
" 21	"	10,000 "	50.2 "	25 μ
" 22	"	30,000 "	50.3 "	25 μ

以上の実験例からも明らかな如く、本発明になるアルカリ性銅エッチング液によれば、エッチン

グ時間を70～80%も短縮できる。すなわち単位時間当りの生産量を70～80%も引上げることができるから、生産コストは著しく減少する。

また、アンダー・カットの量を55～57%も減少させることになったから、エッチ・ファクター(第3図参照)を適正エッチング条件下で4.0以上に、40%オーバ・エッチングの場合においてさえも3.0以上にすることを可能にし、プリント配線板の品質精度を高めるとともに、配線密度の高いプリント配線板の製造が可能となった。そして、このことは、プリント配線板の全体の生産、使用枚数を節減するもので、省エネに大きく寄与するところとなる。そして同時に、プリント配線板使用にかゝわる電子機器や部品等の高度化、軽量・小型化、高信頼性化などの要請に応え得る道を拓くもので、実用効果は多大である。

4. 図面の簡単な説明

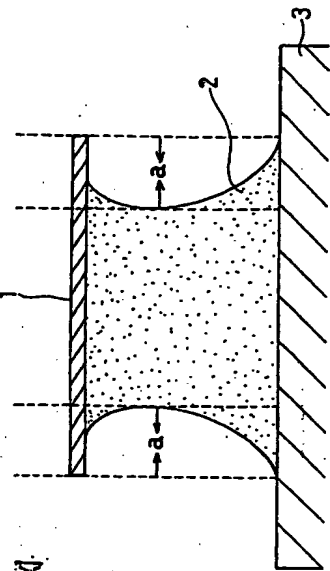
第1図はアンダー・カットの量(符号a)を示す図、第2図はエッチング処理後の回路部の肩の角度 α を示す図、第3図はエッチファクターを示す

図であり、エッチ・ファクター(E・F)は;

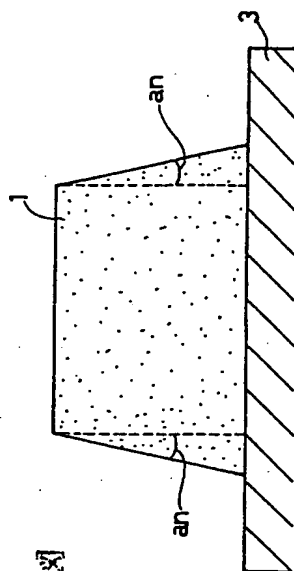
$$E \cdot F = \frac{(H/D_1 + H/D_2)}{2} = \frac{H(D_1 + D_2)}{2D_1 D_2} \text{ により算}$$

出される。

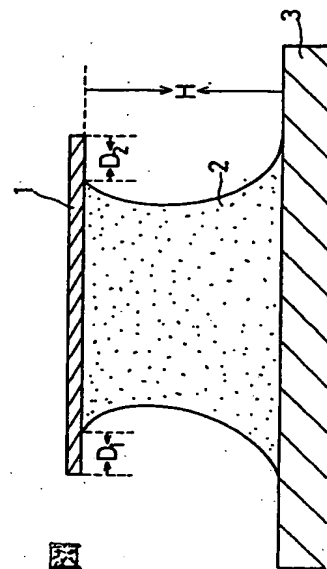
特許出願人 株式会社ヤマトヤ商会



第1図



第2図



第3図